





HYDROGEN SENSOR

Patent number: JP2002310978
Publication date: 2002-10-23
Inventor: NADANAMI NORIHIKO; KONDO TOMONORI;
WATANABE MASAYA; INOUE TAKAHARU; ISHIDA
NOBORU; OSHIMA TAKAFUMI
Applicant: NGK SPARK PLUG CO
Classification:
- international: G01N27/416; G01N27/406; H01M8/04
- european: G01N27/407C2; G01N33/00D2D4H
Application number: JP20010113610 20010412
Priority number(s): JP20010113610 20010412

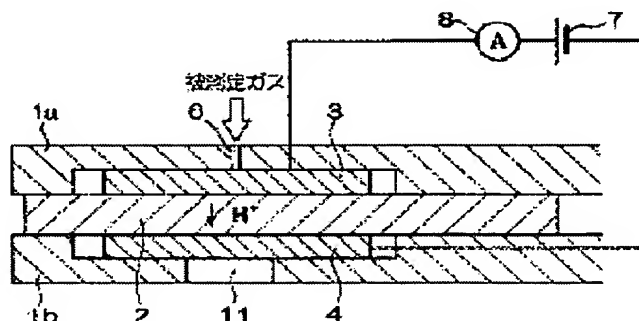
Also published as:

 EP1249701 (A2)
 US2002187075 (A)
 EP1249701 (A3)
 CA2381400 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002310978

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen sensor capable of accurately measuring the concentration of hydrogen gas in gas to be measured without being affected by methanol contained in the gas to be measured.
SOLUTION: The hydrogen sensor has first and second electrodes 3 and 4 provided in contact with a proton conductive layer 2, a gas diffusion rate-limiting part 6 provided between a gas atmosphere to be measured and the first electrode 3 and supports (1a and 1b) for supporting the proton conductive layer 2, the first and second electrodes 3 and 4 and the gas diffusion rate-limiting part 6. The hydrogen gas in the gas to be measured introduced through the gas diffusion rate-limiting part 6 is dissociated, decomposed or reacted by applying voltage across the first and second electrodes 3 and 4, and the concentration of the hydrogen gas is calculated on the basis of a limit current generated by fundamentally pumping up the generated protons toward the second electrode 4 from the first electrode 3 through the proton conductive part 2. The concentration of hydrogen on the first electrode 3 is controlled to 10^{-12} atom or more in terms of hydrogen partial pressure.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-310978

(P 2 0 0 2 - 3 1 0 9 7 8 A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

G01N 27/416

H01M 8/04

Z 2G004

27/406

G01N 27/46

371

G 5H027

// H01M 8/04

27/58

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-113610 (P 2001-113610)

(22) 出願日 平成13年 4 月12日 (2001. 4. 12)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 灘浪 紀彦

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72) 発明者 近藤 智紀

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(74) 代理人 100080816

弁理士 加藤 朝道

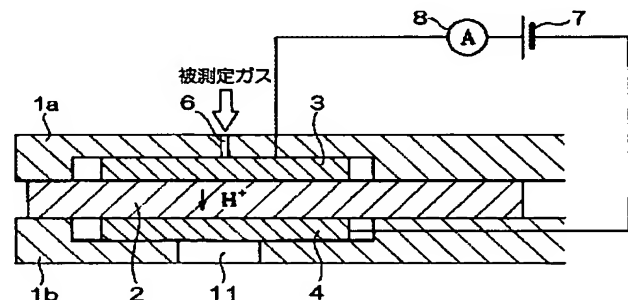
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素センサ

(57) 【要約】

【課題】 被測定ガス中の水素ガス濃度の測定を、この被測定ガス中に含まれるメタノールの影響を受けずに精度よく行うことが可能な水素センサを提供する。

【解決手段】 プロトン伝導層 2 に接して設けられた第 1 電極 3 及び第 2 電極 4 と、被測定ガス雰囲気と第 1 電極 3 間に設けられたガス拡散律速部 6 と、プロトン伝導層 2、第 1 電極 3、第 2 電極 4 及びガス拡散律速部 6 を支持する支持体 (1 a, 1 b) とを有し、ガス拡散律速部 6 を介して導入された被測定ガス中の水素ガスを、第 1 電極 3 と第 2 電極 4 間に電圧を印加することにより解離または分解もしくは反応させ、発生したプロトンをプロトン伝導層 2 を介して基本的に第 1 電極 3 側から第 2 電極 4 側へ汲み出すことにより生じる限界電流に基づいて水素ガス濃度を求める水素センサであって、第 1 電極 2 上の水素濃度が水素分圧換算で 1.0×10^{-12} atm 以上に制御される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】プロトン伝導層に接して設けられた第1電極及び第2電極と、被測定ガス雰囲気と前記第1電極間に設けられたガス拡散律速部と、前記プロトン伝導層、前記第1電極、前記第2電極及び前記ガス拡散律速部を支持する支持体とを有し、前記ガス拡散律速部を介して導入された被測定ガス中の水素ガスを、前記第1電極と前記第2電極間に電圧を印加することにより解離または分解もしくは反応させ、発生したプロトンを前記プロトン伝導層を介して基本的に該第1電極側から該第2電極側へ汲み出すことにより生じる限界電流に基づいて水素ガス濃度を求める水素センサであって、

前記第1電極上の水素濃度が水素分圧換算で 10^{-12} atm以上に制御されることを特徴とする水素センサ。

【請求項2】プロトン伝導層に接して設けられた第1電極、第2電極及び参照電極と、被測定ガス雰囲気と前記第1電極間に設けられたガス拡散律速部と、前記プロトン伝導層、前記第1電極、前記第2電極、前記参照電極及び前記ガス拡散律速部を支持する支持体とを有し、前記ガス拡散律速部を介して導入された被測定ガス中の水素ガスを、前記第1電極と前記参照電極間の電位が一定となるよう該第1電極と前記第2電極間に電圧を印加することにより解離または分解もしくは反応させ、発生したプロトンを前記プロトン伝導層を介して基本的に前記第1電極側から前記第2電極側へ汲み出すことにより生じる限界電流に基づいて水素ガス濃度を求める水素センサであって、

前記第1電極上の水素濃度が水素分圧換算で 10^{-12} atm以上に制御されることを特徴とする水素センサ。

【請求項3】前記第1電極上の水素濃度が、前記第1電極と前記第2電極間に印加される電圧によって制御されることを特徴とする請求項1又は2に記載の水素センサ。

【請求項4】前記第1電極と前記参照電極間の電位が400mV以下であることを特徴とする請求項2に記載の水素センサ。

【請求項5】被測定ガス中にメタノールが含まれる雰囲気における水素ガス濃度の測定に用いられることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の水素センサ。

【請求項6】燃料電池の燃料ガス中の水素ガス濃度の測定に用いられることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の水素センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素センサに関し、特に、燃料電池の燃料ガス中、中でも、メタノール改質ガス中の水素ガス濃度の測定に好適な水素センサに関する。

【0002】

【従来の技術】地球規模の環境悪化が問題視される中、

高効率で、クリーンな動力源として燃料電池の研究が近年盛んに行われている。その中で、低温作動、高出力密度等の利点により、自動車用として固体高分子型燃料電池(P E F C)が期待されている。この場合、燃料ガスとして、メタノール等の改質ガスの使用が有望であるが、より効率等を向上させる為に、改質ガス中の水素を直接検知できるセンサが必要になってくる。

【0003】ところで、特公平7-31153号公報には、絶縁基材上に作用電極、対向電極及び参照電極を設置し、これら三個の電極をガス透過性のプロトン導電膜により一体的に覆った構造のセンサが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特公平7-31153号公報のセンサを用いて、メタノール改質ガス中の水素ガス濃度を測定する場合、改質ガス中に未反応のメタノールが含まれるため、作用電極と参照電極間の制御電位の設定によっては(特に設定電位が大きい場合)、メタノールが反応してしまい、その結果、作用電極と対向電極間に流れる電流値が大きくなり、水素ガス濃度測定に影響を及ぼしてしまうといった問題が生じる。

【0005】本発明の目的は、被測定ガス中の水素ガス濃度の測定を、この被測定ガス中に含まれるメタノールの影響を受けずに精度よく行うことが可能な水素センサを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、プロトン伝導層に接して設けられた第1電極及び第2電極と、被測定ガス雰囲気と前記第1電極間に設けられたガス拡散律速部と、前記プロトン伝導層、前記第1電極、前記第2電極及び前記ガス拡散律速部を支持する支持体とを有し、前記ガス拡散律速部を介して導入された被測定ガス中の水素ガスを、前記第1電極と前記第2電極間に電圧を印加することにより解離または分解もしくは反応させ、発生したプロトンを前記プロトン伝導層を介して基本的に該第1電極側から該第2電極側へ汲み出すことにより生じる限界電流に基づいて水素ガス濃度を求める水素センサであって、前記第1電極上の水素濃度が水素分圧換算で 10^{-12} atm以上に制御されることを特徴とする水素センサを提供する。この水素センサによれば、測定時、第1電極上の水素濃度が水素分圧換算で 10^{-12} atm以上に制御されることにより、第1電極上におけるメタノールの反応が抑制される。

【0007】また、本発明は、上記水素センサの構造に、参照電極を付加したことを特徴とする水素センサを提供する。この水素センサによれば、第1電極と第2電極間に印加する電圧を、第1電極と参照電極間の電位が一定になるように可変することができるため、任意ない

し広範囲の水素ガス濃度においても最適な電圧が第 1 電極と第 2 電極間に印加される。これによって、より精度が高く、より広い濃度範囲の水素ガス濃度の測定が可能とされる。また、被測定ガス中の H_2O 濃度が変化することによって、第 1 電極と第 2 電極間の抵抗が変化した場合においても、第 1 電極と第 2 電極間に印加する電圧を可変に制御することが可能であるため、被測定ガス中の水素ガス、 H_2O 等に関係する測定条件が大きく変化する場合においても、高精度の水素ガス濃度の測定が可能となる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0009】本発明の好ましい実施の形態においては、第 1 電極及び第 2 電極を互いにプロトン伝導層を挟んで対向するよう形成する。これによって、第 1、第 2 電極間の抵抗が低減され、プロトン伝導層のプロトン伝導能力が大きくなる。なお、拡散律速部のガス拡散抵抗が大きくなり過ぎると水素ガスセンサの感度が小さくなるため、ある程度の感度を確保する必要がある場合には、第 1 電極及び／又は第 2 電極の面積を大きくすることが望ましい。また、十分な感度が確保できる場合には、プロトン伝導層上の同一平面上に第 1 電極と第 2 電極を形成することもできる。

【0010】本発明の好ましい実施の形態においては、プロトン伝導層の材料として、高分子電解質、ガラス質、セラミック質等を用いることができる。

【0011】本発明の好ましい実施の形態においては、高分子電解質のプロトン伝導層として、比較的低温、例えば 150°C 以下、好ましくは 130°C 以下、さらに好ましくは 80°C 付近で十分に作動するもの、例えば樹脂系の固体高分子電解質から形成されたものが用いられる。

【0012】本発明の好ましい実施の形態においては、プロトン伝導層の材質としてフッ素系樹脂の中から選ばれる一種又は二種以上が用いられ、具体的な例として「Nafion」（登録商標、デュポン社製）が用いられる。

【0013】本発明の好ましい実施の形態においては、各電極は、プロトン伝導層に接する側に Pt 等の触媒を担持したカーボン等から主としてなる多孔質電極によって構成される。

【0014】本発明の好ましい実施の形態においては、各電極のプロトン伝導層と接する側（電極とプロトン伝導層の界面）に、プロトン伝導層と同質の高分子電解質を含む溶液を塗布することにより高分子電解質を含む層を形成する。これによって、電極に担持された触媒成分とプロトン伝導層との接触面積が増大し、プロトン伝導能力がさらに高まる。また、プロトン伝導層の厚さを薄くすることにより、プロトン伝導能力を大きくすることもできる。

【0015】本発明の好ましい実施の形態において、プロトン伝導層、各電極及びガス拡散律速部は支持体により支持され、一体の水素ガスセンサを構成する。支持体は、アルミナセラミックス等の無機絶縁体または樹脂等からなる有機絶縁体から構成される。また、ガス拡散律速部は、好ましくは、ガス透過性を有する多孔質アルミナセラミックス等で形成し、或いは、緻密体からなる支持体の一部に形成された流れ断面積の小さな孔、例えば極細な開口径を有する一以上の貫通孔により構成してもよい。そのような微細な貫通孔は、例えば、レーザ加工法や超音波加工法等を用いて形成することができ、レーザ加工法ではレーザの照射径や出力、時間等を制御することによって開口径を調整すればよい。上記多孔質体の平均気孔径や貫通孔の開口径（直径）は $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、このようにすることによりクヌーセン拡散の領域外でガスの拡散が進むため、圧力依存性を小さくすることができる。

【0016】本発明による水素ガスセンサは、被測定ガス中にメタノールが含まれる雰囲気における水素ガス濃度の測定に好適に用いられ、特に、燃料電池の燃料ガス中、中でも、メタノール改質ガス中の水素ガス濃度の測定に好適に用いられる。

【0017】

【実施例】以上説明した本発明の好ましい実施の形態をさらに明確化するために、以下図面を参照して、本発明の一実施例を説明する。

【0018】【実施例 1】図 1 は、本発明の第 1 の実施例に係る水素センサを説明するための断面図である。図 1 を参照すると、この水素センサにおいては、プロトン伝導層 2 を挟んで、対向するよう第 1 電極 3 及び第 2 電極 4 が形成されている。第 1 電極 3 及び第 2 電極 4 は、プロトン伝導層 2 にそれぞれ接している。第 1 電極 3、プロトン伝導層 2 及び第 2 電極 4 は、上部支持体 1 a と下部支持体 1 b からなる支持体に挟み込まれている。上部支持体 1 a には、被測定ガスを第 1 電極 3 上に導入するためのガス拡散律速部 6 が形成されている。下部支持体 1 b には、第 2 電極 4 に接して空孔 11 が形成されている。第 1 電極 3 と第 2 電極 4 間には、リード部を介して電源 7 及び電流計 8 が接続され、電圧印加及び電流測定ができるように構成されている。

【0019】プロトン伝導層 2 は比較的低温で作動するフッ素系樹脂から形成され、例えば、Nafion（デュポン社の商標）等を用いることができる。第 1 電極 3 及び第 2 電極 4 は、プロトン伝導層 2 に接する側に Pt 等の触媒を担持したカーボン等の多孔質電極から形成されている。絶縁体からなる支持体（上部支持体 1 a 及び下部支持体 1 b）は、アルミナ等のセラミックスから形成されている。なお、この支持体を樹脂等から構成することもできる。ガス拡散律速部 6 は多孔質なアルミナから形成されている。なお、このガス拡散律速部 6 を極細

の孔から形成してもよい。また、ガス拡散律速部 6 は $\phi 0.5\text{mm}$ 程度の孔でもよく、或いはポーラスな多孔質部材でもよい。プロトン伝導層 2 と、第 1 電極 3 及び第 2 電極 4 とは、物理的に、支持体に挟み込んで、互いに接触させられている。なお、プロトン伝導層 2 と、第 1 電極 3 及び第 2 電極 4 とを、ホットプレス法を用いて互いに接着してもよい。

【0020】引き続き、図 1 を参照して、以上説明した水素センサを用いた水素ガス濃度の測定原理を説明する。

【0021】(1) ガス拡散律速部 6 を通って第 1 電極上 3 に到達した水素ガスは、第 1 電極 3 に含まれる Pt 等による触媒作用と、第 1 電極 3 と第 2 電極 4 間に印加される印加電圧によりプロトンに解離される。

【0022】(2) 発生したプロトンは、プロトン伝導層 2 を通って第 2 電極 4 へ汲み出され、再び水素ガスとなり空孔 11 を介して被測定ガス雰囲気中に拡散する。

【0023】(3) このとき第 1 電極 3 と第 2 電極 4 間に流れる電流は、印加電圧が限界電流を与えるのに十分な大きさである場合、被測定ガス中の水素ガス濃度に比例するため、この電流値(限界電流値)に基づき、被測定ガス中の水素ガス濃度を求めることができる。

【0024】〔測定例 1〕次に、前記第 1 の実施例に係る水素センサを用い、測定条件を変えて、被測定ガス中の水素ガス濃度を測定して、メタノールの有無による電圧-電流特性の相違を調べた。詳細には、種々の被測定ガス組成において、第 1 電極と第 2 電極間に印加する電圧を変えて、第 1 電極と第 2 電極間に流れる電流値を測定した。測定条件は以下の通りである。

$$EMF = RT / 2F \times \ln(P_2 / P_1)$$

R : 気体定数 ($8.314\text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

T : 絶対温度 (K)

F : ファラデー定数 ($9.649 \times 10^4\text{ C/mol}$)

P_1 : 第 1 電極上の水素分圧 (atm)

P_2 : 第 2 電極上の水素分圧 (atm)

【0030】そこで、上記式 1 及び式 2 に、下記の表 1 に示す値を代入して、 $H_2 = 20\%$ 、 40% のそれぞれ場合において、メタノールの影響が現れ始める第 1 電極上の水素分圧 P_1 を求めると、 $H_2 = 20\%$ の場合は $P_1 = 2.1 \times 10^{-12}\text{ atm}$ 、 $H_2 = 20\%$ の場合は 3.0

【0025】〈測定条件〉

・被測定ガス組成： $H_2 = 20\%$ 又は 40% 、 $CO_2 = 15\%$ 、 $H_2O = 25\%$ 、 $CH_3OH = 0\%$ 又は 1% 、 $N_2 = \text{bal.}$

・被測定ガス温度： 80°C

・被測定ガス流量： 10 L/min

・第 1 電極と第 2 電極間に印加する印加電圧 V_p ： $0 \sim 500\text{ mV}$

【0026】図 2 は、この測定例 1 の結果を説明するためのグラフである。図 2 より、印加電圧 V_p が約 50 mV 以上で、限界電流が流れていることがわかる。また、この限界電流の大きさは水素ガス濃度に応じて変化していることから、本発明の第 1 の実施例に係る水素センサを用いて、水素ガス濃度の測定が可能であることがわかる。

【0027】さらに、被測定ガス中にメタノールが存在する場合、 $V_p = 400\text{ mV}$ 付近から電流 (I_p : 第 1 電極と第 2 電極間に流れる電流) の大きさが上昇しているのがわかる。ここで、印加電圧 V_p と電流 I_p の関係は下記式 1 のように表すことができる。

【0028】

$$V_p = I_p \times r + EMF \quad \dots \text{〔式 1〕}$$

V_p : 第 1 電極と第 2 電極間に印加する印加電圧、

I_p : 第 1 電極と第 2 電極間に流れる電流、

r : 第 1 電極と第 2 電極間の抵抗、

EMF : ネルンストの式 (〔式 2〕) に基づき、第 1 電極と第 2 電極間に発生する起電力。

【0029】

$\dots \text{〔式 2〕}$

$\times 10^{-12}\text{ atm}$ であった。これらの結果より、第 1 電極上の水素ガス濃度を 10^{-12} atm より低い水素分圧に制御すると、メタノールの存在が水素ガス濃度測定に与える影響が大きくなることがわかる。従って、第 1 電極上の水素濃度を水素分圧換算で 10^{-12} atm 以上に制御することにより、メタノール存在下においてもその影響を受けずに精度の良い水素ガス濃度測定が可能となる。

【0031】

【表 1】

被測定ガス中の水素ガス濃度 (%)	20	40
被測定ガスに含まれるメタノールの反応開始電圧 V p(mV)<図 2 より>	400	425
限界電流 I p(mA)<図 2 より>	0.662	1.531
第 1、第 2 電極間抵抗 r(Q)	23.3	
被測定ガス温度(℃)	80	
第 2 電極上の水素分圧(atm)	0.2	0.4
被測定ガスに含まれるメタノールの影響が現れ始める第 1 電極上の水素分圧 (atm)	2.1×10^{-12}	3.0×10^{-12}

【0032】〔実施例 2〕次に、本発明の第 2 の実施例に係る水素センサについて説明する。この第 2 の実施例に係る水素センサの構造が、前記第 1 の実施例に係る水素センサの構造と相違する点は、前者に参照電極が追加されていることである。したがって、以下の第 2 の実施例の説明においては、主として、前記第 1 の実施例との相違点について説明し、第 2 の実施例に係る水素センサが前記第 1 の実施例に係る水素センサと同様の構造を有する点については、適宜、前記第 1 の実施例の説明を参照することができるものとする。

【0033】図 3 は、本発明の第 2 の実施例に係る水素センサの構造を説明するための断面図である。図 3 を参照すると、この水素センサにおいては、プロトン伝導層 2 に接して、参照電極 5 が形成されている。参照電極 5 は、被測定ガス中の水素ガス濃度変化による影響が小さくなるように形成されている。また、参照電極 5 は、プロトン伝導層 2 において第 2 電極 4 が形成された面上に形成され、第 2 電極 4 とは別室に配置されている。

【0034】なお、参照電極 5 上における水素ガス濃度をより安定化させるためには、参照電極 5 を自己生成基準極とすることが好ましい。その方法としては、第 1 電極 3 から参照電極 5 へ一定な微小電流を流し、水素ガスの一部を所定の漏出抵抗部（例えば極細な孔等）を介して外部に漏出するようにすればよい。

【0035】第 1 電極 3 と参照電極 5 間には、リード部を介して電位計 10 が接続されている。第 1 電極 3 と第 2 電極 4 間には、リード部を介して電源 9 及び電流計 8 が接続されている。そして、第 1 電極 3 と参照電極 5 間の電位がある一定の値になるように、第 1 電極 3 と第 2 電極 4 間に十分な電圧が印加され、そのとき流れる電流が測定される。

【0036】引き続き、図 3 を参照して、以上説明した水素センサを用いた水素ガス濃度の測定原理を説明する。

【0037】(1) ガス拡散律速部 6 を通って第 1 電極 3 上に到達した水素ガスは、プロトン伝導層 2 を介して第 1 電極 3 と参照電極 5 間に、その水素ガス濃度に応じた起電力を生じさせる。

(2) 第 1 電極 3 上の水素ガス濃度が一定になるよう

に、つまり第 1 電極 3 と参照電極 5 間の電位が一定になるように、第 1 電極 3 と第 2 電極 4 間に電圧が印加される。

(3) その結果、第 1 電極 3 上で水素ガスはプロトンに解離され、プロトン伝導層 2 を介して第 2 電極 4 へ汲み出され、再び水素ガスとなって被測定ガス雰囲気中に拡散する。

(4) そのとき、第 1 電極 3 と第 2 電極 4 間に流れる電流値は、被測定ガス中の水素ガス濃度に比例するため、この電流値に基づき被測定ガス中の水素ガス濃度を求めることができる。

【0038】このように、本発明の第 2 の実施例に係る水素センサによれば、第 1 電極と参照電極間の電位が一定になるように、第 1 電極と第 2 電極間に印加される電圧を、被測定ガス中の水素濃度が高い場合は高い電圧が、濃度が低い場合には低い電圧といったように、それぞれの濃度において、最適な電圧に可変しながら、第 1 電極上の水素ガス濃度を一定に制御することが可能である。

【0039】また、本発明の第 2 の実施例に係る水素センサによれば、被測定ガス中の H_2O 濃度等の変化により、第 1 電極と第 2 電極間の抵抗が上昇した場合も、印加電圧を適宜変えて、同様に第 1 電極上の水素ガス濃度を一定に制御することが可能である。したがって、この水素センサによれば、第 1 電極と参照電極間の電位を最適な値に設定することにより、水素ガス濃度や H_2O 濃度等が大きく変化する雰囲気に対しても第 1 電極上の水素濃度を水素分圧換算で 10^{-12} atm 以上に常に制御可能であり、メタノール存在下においても影響を受けずに精度よく広い濃度範囲の水素ガス濃度の測定が可能になる。

【0040】〔測定例 2〕次に、前記第 2 の実施例に係る水素センサを用い、第 1 電極と参照電極間の設定電位 V_s を変えて、第 1 電極と第 2 電極間に流れる電流の値が、被測定ガス中に含まれるメタノールに対してどの程度依存するかを調べた。なお、本測定では参照電極での水素ガス濃度を安定化させるために、第 1 電極から参照電極へ一定な微小電流を流すことにより参照電極を自己生成基準極とした。測定条件は以下の通りである。

【0041】＜測定条件＞

- ・被測定ガス組成： $H_2 = 40\%$ 、 $CO_2 = 15\%$ 、 $H_2O = 25\%$ 、 $CH_3OH = 0\%$ 又は 1% 、 $N_2 = balance$ 、
- ・被測定ガス温度： $80^\circ C$ 、
- ・被測定ガス流量： $10 L/min$ 、
- ・第1電極-参照電極間の電位 V_s ： $200 \sim 550 mV$ 、
- ・自己生成基準極を生成するために流した微小電流： $10 \mu A$ 。

【0042】図4は、この測定例2の結果を説明するためのグラフである。図4中、第1電極と第2電極間に流れる電流値、つまり、水素ガス濃度の測定値のメタノールに対する依存程度は、メタノール=0%時の電流値と、メタノール=1%時の電流値の比、すなわち、メタノール=1%時の電流値/メタノール=0%時の電流値で表した。したがって、この電流値比が1に近いほどメタノールに対する依存性が小さいことになる。

【0043】図4から、第1電極-参照電極間電位 V_s が $400 mV$ より大きい場合、電流値比が1.1以上となっており、メタノールに対する依存性が大きくなっていることがわかる。従って、 V_s 値を $400 mV$ 以下に設定し、第1電極上の水素濃度をメタノールが反応しない濃度に制御することにより、メタノール存在下においても、メタノールの影響を受けずに、精度のよい水素ガス濃度の測定が可能となる。

【0044】

【発明の効果】本発明の水素ガスセンサによれば、水素

ガス濃度の測定を、被測定ガス中に含まれるメタノールの影響を受けずに精度よく行うことが可能である。したがって、本発明による水素ガスセンサは、燃料電池の燃料ガス中の水素ガス濃度、特に、メタノール改質ガス中の水素ガス濃度の測定をメタノールの影響を受けずに精度よく行うことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係る水素センサの構造を説明するための断面図である。

【図2】測定例1の結果を説明するためのグラフである。

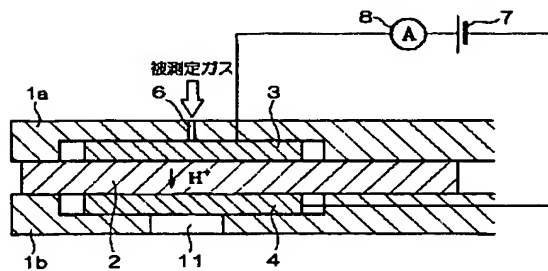
【図3】本発明の第2の実施例に係る水素センサの構造を説明するための断面図である。

【図4】測定例2の結果を説明するためのグラフである。

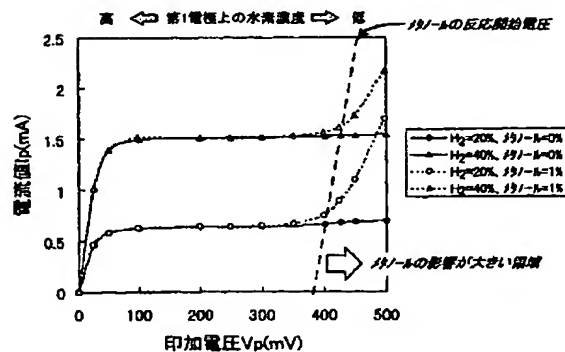
【符号の説明】

- 1a, 1b 上部, 下部支持体
- 2 プロトン伝導層
- 3 第1電極
- 4 第2電極
- 5 参照電極
- 6 ガス拡散律速部
- 7 電源
- 8 電流計
- 9 電圧計
- 10 電位計
- 11 空孔

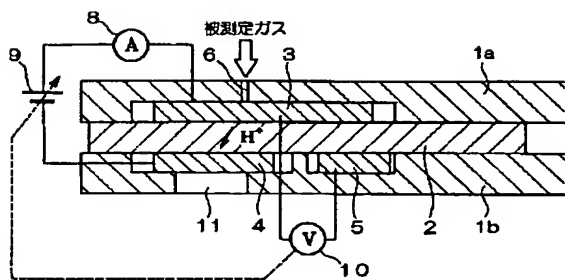
【図1】



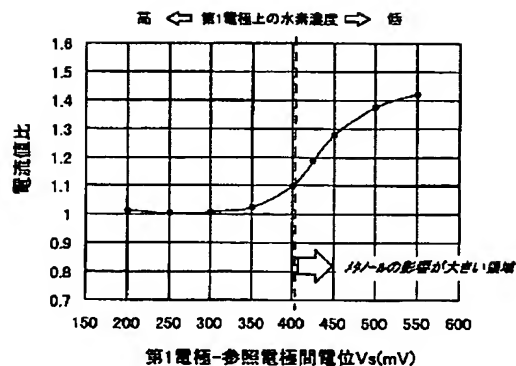
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 昌哉
 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
 陶業株式会社内
 (72)発明者 井上 隆治
 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
 陶業株式会社内

(72)発明者 石田 昇
 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
 陶業株式会社内
 (72)発明者 大島 崇文
 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
 陶業株式会社内

Fターム(参考) 2G004 ZA01
 5H027 BA01 KK31